

**BLOCK COPOLYMERIZED POLYIMIDE FILM AND METHOD FOR MOLDING THEREOF**

**Patent number:** JP2001040108  
**Publication date:** 2001-02-13  
**Inventor:** MATSUMOTO SHUNICHI; ITAYA HIROSHI  
**Applicant:** PI GIJUTSU KENKYUSHO KK  
**Classification:**  
**- International:** C08J5/18; C08G73/10  
**- european:**  
**Application number:** JP19990246027 19990728  
**Priority number(s):** JP19990246027 19990728

**Abstract of JP2001040108**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polyimide film and a method for molding thereof.

**SOLUTION:** This method of molding a polyimide film comprise coating a polyimide solution on a surface of a base film, forming the polyimide film by drying the coat, peeling off the formed polyimide film from the base film, and drying and dehydrating the film to have a thickness of 0.5-10  $\mu$ m. The polyimide solution is prepared by heating a tetracarboxylic acid dianhydride and a diamine in a mole ratio of the dianhydride to the diamine being 1.05-0.95 in the presence of an acid catalyst in a solvent.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-40108  
(P2001-40108A)

(43)公開日 平成13年2月13日(2001.2.13)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 J 5/18		C 0 8 J 5/18	4 F 0 7 1
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数9 書面 (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-246027

(22)出願日 平成11年7月28日(1999.7.28)

(71)出願人 397025417

株式会社ピーアイ技術研究所  
横浜市金沢区福浦1-1 横浜金沢ハイテ  
クセンタービル5階

(72)発明者 松本 俊一

神奈川県鎌倉市津西二丁目5番51号

(72)発明者 板谷 博

横浜市金沢区並木3丁目9番6-304

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ブロック共重合ポリイミド薄膜及び成型方法

(57)【要約】

【目的】 ポリイミド薄膜及び成型方法。

【構成】 基材フィルムの表面に、ポリイミド溶液を塗布し、乾燥させることによりポリイミド薄膜が形成され、形成されたポリイミド薄膜を基材フィルムから剥離することを特徴とするポリイミド薄膜及び成型方法であり、前記のポリイミド溶液が、テトラカルボン酸ジ無水物とジアミンより構成され、ラクトンと塩基により生成した酸触媒の存在下に、溶媒中で加熱して、テトラカルボン酸ジ無水物とジアミンのモル比が1.05-0.95となるように加えて、加熱、脱水して得られた溶剤可溶のポリイミドであることを特徴とする0.5-10 $\mu$ mの厚さに形成されているポリイミド薄膜及び成型方法。

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材フィルムの表面にブロック共重合ポリイミド溶液を塗布し、乾燥させることによりブロック共重合ポリイミド薄膜が形成され、乾燥形成されたブロック共重合ポリイミド薄膜を基材フィルムから剥離することを特徴とするブロック共重合ポリイミド薄膜及び成型方法。

【請求項2】 前記のブロック共重合ポリイミド溶液が、テトラカルボン酸ジ無水物とジアミンより構成され、ラクトンと塩基により生成した酸触媒の存在下に、溶媒中で加熱して、テトラカルボン酸ジ無水物とジアミンのモル比が1.05-0.95となるように加えて、加熱、脱水して得られた溶剤可溶のブロック共重合ポリイミドであることを特徴とするブロック共重合ポリイミド薄膜及び成型方法。

【請求項3】 前記の基材フィルムが、ポリエチレンテレフタレートフィルムからなることを特徴とする請求項1に記載のブロック共重合ポリイミド薄膜及び成型方法。

【請求項4】 前記のブロック共重合ポリイミド薄膜が、0.5-10 $\mu$ mの膜厚に形成されていることを特徴とする請求項1に記載のブロック共重合ポリイミド薄膜及び成型方法。

【請求項5】 前記のブロック共重合ポリイミド薄膜は、前記の基材フィルムの表面に、ブロック共重合ポリイミド溶液を塗布し、その後80-180℃好ましくは90-160℃の温度で乾燥して形成されていることを特徴とする請求項1または請求項2または請求項3または請求項4に記載のブロック共重合ポリイミド薄膜及び成型方法。

【請求項6】 請求項7のブロック共重合ポリイミドのポリスチレン換算重量平均分子量が、25000以上、好ましくは3万-40万である請求項1のブロック共重合ポリイミド組成物の溶液からなることを特徴とする請求項1から請求項5に記載のブロック共重合ポリイミド薄膜及び成型方法。

【請求項7】 前記のブロック共重合ポリイミド薄膜の表面に、導電性薄膜を形成することからなる耐熱性薄膜コンデンサーとしての利用方法。

【請求項8】 前記のブロック共重合ポリイミド薄膜を、半導体表面に被覆することからなる半導体パッシベーション膜としての利用方法。

【請求項9】 前記のブロック共重合ポリイミド薄膜を、電子回路配線基板表面に被覆することからなる積層用絶縁膜としての利用方法。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性の電気絶縁テープ、耐熱性薄膜コンデンサー、耐熱性電子デバイス、積層回路基板、電子回路等の絶縁材料用途に使用されると

ころの、耐熱性、電気的特性、機械的特性等に優れたブロック共重合ポリイミド薄膜及び成型方法に関するものである。

### 【0002】

【従来の技術】 従来、カプトンやユービレックス等といったポリイミドを素材としたフィルムは、その優れた耐熱特性、機械的特性、化学的特性等を保有することから各種の産業分野、特に電子産業分野において、耐熱性電気絶縁テープ材料、フレキシブルプリント基板材料、電子デバイス材料として広く利用されている。

【0003】 しかしながら、上記ポリイミドフィルムは、ポリイミドフィルムを成型可能なポリイミド中間体であるポリアミック酸段階でフィルムとして成型するために、最終製品としてのポリイミドフィルムとするためには、このポリアミック酸中間体フィルムを350-400℃の加熱炉中において、ポリアミック酸の脱水、環化反応工程を設けねばならず、この高温度熱処理中にポリアミック酸のフィルム成型品が収縮等の変形性質を持つため、10 $\mu$ m以下の薄膜で、かつ工業的な品質信頼性を有する、いわゆる実用的な電子材料として使用できる均一で薄膜のポリイミドフィルムの工業的製法は困難であった。

【0004】 従って、現在市販されている工業的に使用可能なポリイミドフィルムは、その殆どがそのポリアミック酸中間体を経由するポリイミドフィルムであるため、実用的なポリイミドフィルム厚さが、15 $\mu$ m以上のものに限られているのが現状である。

【0005】 しかし、近年電子機器においては、電子機器の小型化や軽量化、薄膜化、高性能化が要求されており、それらの要請に従って耐熱性ポリイミドフィルムの薄膜化が要請されている。例えば、耐熱性コンデンサーにおいては、コンデンサーの静電容量が導電体を絶縁する絶縁膜の膜厚に逆比例することから、小型高性能の耐熱性コンデンサーにおいては、これまで工業的に実用可能で高性能な薄膜ポリイミドフィルムが強く要請されていた。

【0006】 上記と同様に、積層電子回路基板においても、電子機器全体の小型化や軽量化、薄膜化、高性能化が要求されるに従って、工業的に実用可能で高性能な軽量化や薄膜化対応の耐熱性薄膜のポリイミドフィルムが要請されていた。さらに、耐熱性を要求されるモーター巻線回路部分の絶縁保持材料、宇宙ロケットや航空機用の耐熱性配線材料も、工業的に実用可能で高性能な薄膜化、軽量化が要請されていた。

### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上の従来ポリイミドフィルムの問題点を鑑みてなされたものであり、耐熱性コンデンサーの薄膜化絶縁材料、各種の耐熱性電子デバイス絶縁材料、耐熱性積層プリント基板絶縁材料、宇宙ロケットや航空機用耐熱性絶縁材料として必

要とされている耐熱性薄膜ブロック共重合ポリイミドフィルムを、基材フィルム、特にポリエチレンテフタレートフィルムに、直接ブロック共重合ポリイミド溶液を塗布することによって、フィルム表面にブロック共重合ポリイミド膜を形成することにより、耐熱性、機械的特性、電気的特性等の諸特性を改良した薄膜ブロック共重合ポリイミドフィルム、特にフィルム厚さが0.5-10 $\mu$ mと極めて薄膜であるブロック共重合ポリイミドフィルムとその成型方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明者等は鋭意研究し、溶媒に可溶であり、基材フィルムに塗布が可能であり、基材フィルムの変形温度以下で製膜乾燥できるところの溶剤可溶型ブロック共重合ポリイミドを開発して、本発明をなしたものである。

【0009】本発明は、基材フィルムの表面に、ブロック共重合ポリイミド溶液を塗布し、乾燥させることによりブロック共重合ポリイミド薄膜が形成され、形成されたブロック共重合ポリイミド薄膜を基材フィルムから剥離することを特徴とするブロック共重合ポリイミド薄膜及び成型方法である。

【0010】本発明は、前記のブロック共重合ポリイミド溶液が、テトラカルボン酸ジ無水物とジアミンより構成され、ラクトンと塩基により生成した酸触媒の存在下に、溶媒中で加熱して、テトラカルボン酸ジ無水物とジアミンのモル比が1.05-0.95となるように加えて、加熱、脱水して得られた溶剤可溶のブロック共重合ポリイミドであることを特徴とするブロック共重合ポリイミド薄膜及び成型方法である。

【0011】本発明は、前記の基材フィルムが、ポリエチレンテフタレートフィルムからなることを特徴とするブロック共重合ポリイミド薄膜及び成型方法である。また、前記のポリイミド薄膜が、0.5-10 $\mu$ mの厚さに形成されていることを特徴とするブロック共重合ポリイミド薄膜及び成型方法である。

【0012】本発明は、前記のブロック共重合ポリイミド薄膜は、前記の基材フィルムの表面に、ブロック共重合ポリイミド溶液を塗布し、その後80-180度C好ましくは90-160度Cの温度で乾燥して形成されていることを特徴とするブロック共重合ポリイミド薄膜及び成型方法である。

【0013】本発明は、前記のブロック共重合ポリイミドのポリスチレン換算重量平均分子量が、25000以上、好ましくは3万-40万である請求項1のブロック共重合ポリイミド組成物の溶液からなることを特徴とするブロック共重合ポリイミド薄膜及び成型方法である。

【0014】本発明は、前記のブロック共重合ポリイミド薄膜の表面に導電性薄膜を形成することからなる耐熱性薄膜コンデンサーとしての利用方法である。また、本発明は、前記のブロック共重合ポリイミド薄膜を半導体

表面に被覆することからなる半導体パッシベーション膜としての利用方法である。

【0015】

【発明の好ましい実施態様】本発明の溶剤可溶型ブロック共重合ポリイミドの成型方法について説明する。基材フィルム、ポリエチレンテフタレートフィルムの表面の汚れを水洗処理や、アセトン、メタノール等の溶剤で洗浄し、その後溶剤を乾燥除去することによって、ポリエチレンテフタレートフィルムを清浄な表面とする。基材フィルムの表面が清浄であれば、この工程を省略することが可能である。この清浄化されたポリエチレンテフタレートフィルム表面に、ブロック共重合ポリイミド溶液を塗布し、アプリケーション等の器具によって、ポリエチレンテフタレートフィルム表面のブロック共重合ポリイミド溶液の厚さを均一とする。

【0016】このブロック共重合ポリイミド溶液を表面上に均一に塗布されたポリエチレンテフタレートフィルムを、乾燥機の中にいれ、ポリエチレンテフタレートフィルムが変形を起こさない温度で、均一に塗布されたブロック共重合ポリイミド溶液の溶媒を乾燥除去する。必要に応じて、上記ブロック共重合ポリイミド塗布、乾燥の工程を、フィルム表面の表裏でそれぞれ繰り返すことによって、ポリエチレンテフタレートフィルムの両面にブロック共重合ポリイミド薄膜を形成することができる。

【0017】このブロック共重合ポリイミド溶液のフィルム表面への塗布方法については、上記の様なアプリケーションを使用する以外に、工業的に連続的にブロック共重合ポリイミド溶液塗布フィルムを形成する方法として、一般的に知られているスクリーン印刷による塗布法や、グラビア塗布機を使用する方法（実公平2-7663号公報）、カーテンコート塗布方法、ダイコート塗布方法、溶液をスプレー塗布する方法が一般的である。

【0018】次に、本発明に用いられるブロック共重合ポリイミド溶液について説明する。本発明に使用するブロック共重合ポリイミドは、以下の方法で重合する溶剤可溶型のブロック共重合ポリイミドである。反応溶媒中に、酸ジ無水物とジアミンとを、ほぼ等モル加え、触媒の存在下に加熱して脱水イミド化反応により、直接ブロック共重合ポリイミド溶液を製造する。上記の反応触媒は、2成分系の複合触媒である。ガンマーバレロラクトン、又はクロトン酸に、ピリジン又はN-メチルモルホリンを混合する。混合比は、1:1-5（モル当量）好ましくは、1:1-2である。水が存在すると、酸塩基の複塩として、触媒作用を示し、イミド化が完了し、水が反応系外に出ると触媒作用を失う。この触媒の使用量は、酸ジ無水物に対し1/100-1/5モル、好ましくは1/50-1.10モルである。溶剤可溶のブロック共重合ポリイミド化合物の一般的な製法は、米国特許5,502,143号に記載されている。本発明に使用

用される溶剤可溶型ブロック共重合ポリイミドは、極性溶媒中、複合触媒の存在下に150-220℃、好ましくは160-200℃に加熱して、テトラカルボン酸ジ無水物と芳香族ジアミンとの重縮合によって合成される。この重縮合反応時に生成する水は、トルエン、キシレン等と共に共沸によって反応系外に除かれる。

【0019】本発明に用いられるテトラカルボン酸ジ無水物としては、ピロメリット酸ジ無水物、1、2、3、4-ベンゼンテトラカルボン酸ジ無水物、3、3'-、4、4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、3、3'-、4、4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、2、2'-、3、3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、3、3'-、4、4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、2、2'-ビス(3、4-ジカルボキシフェニル)プロパンジ無水物、2、2'-ビス(2、3-ジカルボキシフェニル)プロパンジ無水物、ビス(3、4-ジカルボキシフェニル)エーテルジ無水物、ビス(2、3-ジカルボキシフェニル)エーテルジ無水物、ビス(3、4-ジカルボキシフェニル)スルホンジ無水物、ビス(2、3-ジカルボキシフェニル)スルホンジ無水物、4、4'-{2、2、2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン}ビス(1、2-ベンゼンジカルボン酸無水物)、9、9-ビス{4-(3、4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}フルオレンジ無水物、2、3、3'-、4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸ジ無水物、1、2、5、6-ナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物、2、3、6、7-ナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物、1、4、5、8-ナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物、3、4、9、10-ペリレンテトラカルボン酸ジ無水物、2、3、5、6-ピリジンテトラカルボン酸ジ無水物、3、4、3'-、4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸ジ無水物、ビシクロ(2、2、2)-オクト-7-エン-2、3、5、6-テトラカルボン酸ジ無水物をあげることができる。

【0020】本発明に用いられるジアミン成分としては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1、5-ジアミノナフタレン、ベンジジン、3、3'-ジメチルベンジジン、3、3'-ジメトキシベンジジン、4、4'-（又は3、4'-、3、3'-、2、4'-）ジアミノジフェニルエーテル、4、4'-（又は3、3'-）ジアミノジフェニルスルホン、4、4'-（又は3、3'-、）ジアミノジフェニルスルフィド、4、4'-ベンゾフェノンジアミン、3、3'-ベンゾフェノンジアミン、4、4'-ジ(4-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、4、4'-ジ(3-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、4、4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1、4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1、3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1、1、1、

3、3、3-ヘキサフルオロ-2、2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2、2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン、3、3'-ジメチル、4、4'-ジアミノジフェニルメタン、3、3'-、5、5'-テトラメチル-4、4'-ジアミノジフェニルメタン、4、4'-ジ(3-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、3、3'-ジアミノジフェニルスルホン、2、2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2、2'-トリフルオロメチル-4、4'-ジアミノビフェニル、2、2'-、6、6'-テトラメチル-4、4'-ジアミノビフェニル、2、2'-、6、6'-テトラトリフルオロメチル-4、4'-ジアミノビフェニル、ビス{(4-アミノフェニル)-2-プロピル}1、4-ベンゼン、9、9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9、9-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)フルオレン等の芳香族ジアミン、2、6-ジアミノピリジン、2、4-ジアミノピリジン、ビス(4-アミノフェニル-2-プロピル)-1、4-ベンゼン、ジアミノポリシロキサン化合物等のジアミンが挙げられる。

【0021】ジアミンとテトラカルボン酸ジ無水物との重縮合反応は、通常、有機溶媒中で実施される。この反応系の有機溶媒としては、例えばN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルメトキシアセトアミド、N、N-ジメチルエトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチル尿素等を挙げることができる。これらの有機溶媒は単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。前記重縮合反応における反応原料の濃度は、通常、5-40重量%、好ましくは10-30重量%である。

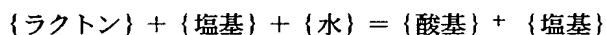
【0022】従来法によるポリイミドの合成は、カプトンにみられるようにテトラカルボン酸ジ無水物と芳香族ジアミンを反応溶媒中で10℃以下にして、重縮合して、ポリアミック酸にする。このポリアミック酸を流延加工して、250-350℃に熱処理をしてイミド化反応を行いポリイミドを製造する方法が採用されている。このポリアミック酸を経由したポリイミドの合成方法においては、イミド化反応のための加熱処理によって、基材フィルムが歪みを生じるため薄膜ポリイミドフィルムの形成は不可能である。また、多成分系ポリイミド共重合体をこのポリアミック酸経由で合成しようとしても、反応溶液中での分子間の交換反応が速く、ランダム共重合体となるため、共重合体によるポリイミドの改質が極めて困難である。

【0023】本発明において使用されるブロック共重合ポリイミド溶液は、本出願人が発明したところの反応溶液中で複合触媒の存在下、150-220℃、好ましくは160-200℃に加熱して、直接イミド化したブロック共重合ポリイミド溶液を利用する(米国特許：U

SP5502143)。さらに、逐次反応を利用して、ブロック共重合ポリイミドにすることによって、改質された多成分系共重合ポリイミドの合成が可能となる。

【0024】即ち、先ず極性溶媒中酸ジ無水物とジアミンとを酸触媒の存在下に加熱してイミドオリゴマーを生成させ、次いでこれに酸ジ無水物又は/及びジアミンを加えて第2段階反応によってポリイミドを生成する。この方法ではアミド酸間で起こる変換反応によるランダム共重合性を防止することができる。この結果、軟質のエラストマー型ポリイミドから硬質の構造用ポリイミドに至るまで、広範囲多様なブロック共重合ポリイミドが製造される。本発明の薄膜ブロック共重合ポリイミドフィルムに用いられるブロック共重合ポリイミドは、耐薬品性、耐熱性、電気絶縁性に優れると共に、ポリエチレンナフタレートフィルムとの適度の剥離特性が要求される。

【0025】本発明のブロック共重合ポリイミドの重合触媒は、以下のラクトンと塩基と水の次の平衡反応を利用した触媒系を用いることを特長とする。



この $\{\text{酸基}\} + \{\text{塩基}\} -$ 系を触媒として、150-220度Cに加熱してブロック共重合ポリイミド溶液を得る。生成する水は、トルエンと共沸させて反応系外へ除く。反応系のイミド化が終了した時点で、 $\{\text{酸基}\} + \{\text{塩基}\} -$ はラクトンと塩基になり、触媒作用を失うと同時にトルエンと共に反応系外へ除かれる。この方法によるブロック共重合ポリイミド溶液は、上記触媒物質が、反応後のポリイミド溶液に含まれないため高純度のブロック共重合ポリイミド溶液として、そのまま工業的に使用可能となる。上記のラクトンとしては、通常バレロラクトン、塩基としてはピリジン又はN-メチルモルホリンが使用される。ラクトンは、酸ジ無水物に対して0.05-0.3モル使用する(米国特許:USP5502143)。

【0026】このようにして合成したブロック共重合ポリイミド溶液は、保存安定性が良い。密閉容器中では、室温で数ヶ月から数年安定的に保存が可能である。本発明のブロック共重合ポリイミドは、耐熱性、電気絶縁性の優れた特性を示す薄膜絶縁材料として使用するために、ポリスチレン換算の重量平均分子量が2万以上、好ましくは3万から40万が良い。

【0027】上記の方法で合成したブロック共重合ポリイミド溶液を、基材フィルムの表面に均一に塗布し、塗布した基材フィルムを、乾燥処理する。この乾燥処理は、ポリエチレンテレフタレートフィルムの変形温度以下で処理することが望ましい。本発明の乾燥処理温度は、塗布ポリイミドワニスのブロック共重合ポリイミド濃度、ブロック共重合ポリイミドワニスの塗布膜厚にもよるが、一般的には90-160℃の乾燥温度領域が望

ましい。また、乾燥方法としては、上記の熱風式乾燥機による方法の他、赤外線式乾燥機による方法も有効に用いられる。

【0028】次に、前記のようにして得られたブロック共重合ポリイミド薄膜の特性を説明する。

#### 1) 熱的性質

ガラス転移温度: 200-400度C

熱分解開始温度: 450-550度C

#### 2) 電気的性質

体積抵抗値:  $10(\exp 17)$  オーム以上

誘電率: 2.5-3.5

#### 3) 機械的性質

引張り強さ: 10-20kgf/mm<sup>2</sup>

引張り伸び: 10-100%

引張り弾性率: 100-300kgf/cm<sup>2</sup>

吸水率: 1.0-2.0%

#### 4) 化学的性質

ポリイミド溶液が、ブロック共重合体ポリイミドである。ポリイミド溶液が、既にイミド化反応が行われているため、イミド化反応が不要である。そのため、ポリイミド薄膜の製膜温度を低下させることができる。ポリイミド溶液として、保存安定性が良好である。ポリイミド溶液として、水によって分解しない。

【0029】次に、本発明の薄膜ブロック共重合ポリイミドフィルムのさらなる工業的用途を説明する。本発明の薄膜ブロック共重合ポリイミドフィルムは、作業性に優れ、金属等への接着性に優れた高耐熱性で、かつ耐薬品性に優れ、難燃性に優れた熱硬化性樹脂であり、積層板や金属張積層板等に好適に使用されるものである。上記で記載したポリエチレンテレフタレートフィルム表面に塗布、乾燥した本発明の薄膜ブロック共重合ポリイミド表面に、金属アルミニウム、金属銅、金属ニッケル、金属クロム、金、銀等の導電金属を真空蒸着法によって蒸着し、薄膜ブロック共重合ポリイミドフィルムの上に導電体薄膜を形成する。この導電体薄膜を形成した薄膜ブロック共重合ポリイミドをポリエチレンテレフタレートフィルムから引き剥がすことによって耐熱性コンデンサーに使用される積層フィルム形成品を得ることができる。

【0030】さらに、上記積層フィルム形成品をポリエチレンテレフタレートフィルムの表面から引き剥がす前に、前記と同様な方法で薄膜ブロック共重合ポリイミドを薄膜金属表面上に均一に塗布、再度金属膜を蒸着することによって、多層積層フィルム形成品を得た。この多層積層フィルム形成品は、耐熱性コンデンサーとして使用が可能である。

【0031】本発明の薄膜ブロック共重合ポリイミドを層間絶縁膜として使用する場合の具体例としては、半導体の多層配線の層間絶縁膜、多層プリント基板のリジット板やフレキシ印刷版等の層間絶縁膜、パッケージやM

CM基板等の層間絶縁膜等を挙げることができる。また、他の用途、例えば、半導体のパッシベーション膜（ストレスバッファ膜）、アルファ線遮断膜、フレキソ印刷版のカバーレイフィルム、フレキソ印刷版のオーバーコート等として使用することもできる。さらに、本発明の薄膜ブロック共重合ポリイミドフィルムの前記以外の用途としては、ダイボンディング用接着剤、リードオンチップ（LOC）用接着テープ、リードフレーム固定用テープ、多層リードフレーム用接着フィルム等を挙げることができる。

【0032】次に、本発明に使用するブロック共重合ポリイミド溶液及び薄膜ブロック共重合ポリイミドフィルムの製造方法を具体的に実施例をもって説明する。なお、種々の酸ジ無水物、ジアミンの組み合わせによって、耐熱特性、機械特性、電気特性、接着特性、ポジ型感光特性、低誘電特性等の特性を有する薄膜ブロック共重合ポリイミドフィルムが得られるから、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0033】実施例1

2リットル容量の三口フラスコに、ステンレス製の碗型攪拌棒、窒素導入管とストップコックのついたトラップ上に、玉付冷却管を取り付けた還流冷却器を取り付ける。3、4、3'、4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物を38.67g（120ミリモル）、2、4-ジアミノトルエンを7.33g（60ミリモル）、ガンマーバレロラクトンを1.8g（18ミリモル）、ピリジン2.9g（36ミリモル）、N-メチルピロリドン300g、トルエン60gを加え、180度Cで1時間加熱する。

【0034】次いで、空冷して、3、4、3'、4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物を17.65g（60ミリモル）、2、2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパンを49.26g（120ミリモル）、N-メチルピロリドン304g、トルエン36gを加え、180度C攪拌器の回転数を180rpmで2時間加熱する。その後、180度Cで100rpmで1時間攪拌した。この反応で得られたブロック共重合ポリイミド溶液は、20%のポリイミド濃度である。

【0035】このようにして製造されたポリイミドのポリスチレン換算の重量平均分子量は211300である。ガラス転移温度T<sub>g</sub>は、312-314℃、熱分解開始温度は476℃である。このポリイミド溶液をジオキソランで希釈し、15%ポリイミド濃度のワニスとし、グラビア塗膜機で塗膜形成することによって、ポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人株式会社製品／75ミクロン厚さ：基材フィルム）の表面上に、ポリイミドワニス溶液状態で20ミクロン、40ミクロンのポリイミド薄膜を形成した塗布フィルム1、及び塗布フィルム2を作成し、210度Cで10分間高温恒温器の中で、大気中の無荷重熱処理を行い乾燥処理した。この

乾燥処理の間、本発明の塗布フィルム1、及び2は、ポリイミドワニスの溶剤が飛散することによってポリイミド膜厚が変化し、最終ポリイミド塗布膜厚は、それぞれ3ミクロン、6ミクロンとなった。この乾燥処理時では、基材フィルムとの間で、剥離等の現象は認められない。

【0036】上記塗布フィルム1及び2を、室温に冷却後、必要な面積に切断し、この切断面からポリイミド薄膜を剥離することによって、目的とする薄膜ポリイミドフィルム1（3ミクロン）、及び、薄膜ポリイミドフィルム2（6ミクロン）を成型することができた。

#### 【0037】実施例2

実施例1と同様の操作をする。3、4、3'、4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物を16.11g（50ミリモル）、2、4-ジアミノトルエンを3.06g（25ミリモル）、ガンマーバレロラクトンを1.0g（10ミリモル）、ピリジン1.6g（20ミリモル）、N-メチルピロリドン200g、トルエン30gを加え、180度Cで1時間加熱する。

【0038】次いで、空冷して、3、4、3'、4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物を14.71g（50ミリモル）、2、2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパンを20.53g（50ミリモル）、1、3-ビス〔4-アミノフェノキシ〕ベンゼン7.31g（25ミリモル）、N-メチルピロリドン189g、トルエン20gを加え、180度C攪拌器の回転数を180rpmで2時間加熱する。その後、180度Cで100rpmで1時間攪拌した。この反応で得られたブロック共重合ポリイミド溶液は、20%のポリイミド濃度である。このようにして製造されたポリイミドのポリスチレン換算の重量平均分子量は74500である。熱分解開始温度は496℃である。次に、前記のポリイミド溶液を塗膜形成することによって、本発明の接着性ポリイミド薄膜フィルム3（ポリイミド膜厚1.7ミクロン）、接着性ポリイミド薄膜フィルム4（ポリイミド膜厚2.9ミクロン）を得た。

#### 【0039】実施例3

実施例1と同様の操作をする。3、4、3'、4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物を32.22g（100ミリモル）、2、4-ジアミノトルエンを6.11g（50ミリモル）、ガンマーバレロラクトンを1.5g（15ミリモル）、ピリジン2.4g（30ミリモル）、N-メチルピロリドン200g、トルエン30gを加え、180度Cで1時間加熱する。

【0040】次いで、空冷して、3、4、3'、4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物を29.42g（100ミリモル）、3、5-ジアミノ安息香酸7.61g（50ミリモル）、2、2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパンを53.55g（100ミリモル）、マレイン酸無水物0.70g（7.1

5ミリモル)、N-メチルピロリドン222g、トルエン30gを加え、180度C攪拌器の回転数を180rpmで5時間加熱する。この反応で得られたブロック共重合ポリイミド溶液は、20%のポリイミド濃度である。このようにして製造されたポリイミドの熱分解開始温度は339℃と500℃である。ガラス転移温度T<sub>g</sub>は、310-325℃である。次に、前記のポリイミド溶液を塗膜形成することによって、本発明の接着性ポリイミド薄膜フィルム5(ポリイミド膜厚1.9ミクロン)、接着性ポリイミド薄膜フィルム6(ポリイミド膜厚2.8ミクロン)を得た。

#### 【0041】実施例4

実施例1と同様の操作をする。ビスクロ(2,2,2)-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸ジ無水物を19.86g(80ミリモル)、3,4'-ジアニソジフェニルエーテルを24.02g(120ミリモル)、ガンマーバレロラクトンを3.0g(30ミリモル)、ピリジン3.6g(40ミリモル)、N-メチルピロリドン200g、トルエン50gを加え、180度Cで1時間加熱する。

【0042】次いで、空冷して、3,4,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物を38.67g(120ミリモル)、ビス(3-アミノフェノキシ)-1,3-ベンゼンを23.38g(80ミリモル)、N-メチルピロリドン196g、トルエン40gを加え、180度Cで180rpmで3時間40分間加熱する。反応還流物を除いたポリイミド溶液は、20%のポリイミド濃度である。このようにして製造されたポリイミドのポリスチレン換算の重量平均分子量は、8800である。ガラス転移温度T<sub>g</sub>は、215-243℃である。次に、前記のポリイミド溶液を塗膜形成することによって、本発明の接着性ポリイミド薄膜フィルム7(ポリイミド膜厚2ミクロン)を得た。

#### 【0043】実施例5

実施例1と同様の操作をする。ビスクロ(2,2,2)-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸ジ無水物を24.82g(100ミリモル)、3,4'-ジアニソ安息香酸を7.61g(50ミリモル)、ガンマーバレロラクトンを1.5g(15ミリモル)、ピリジン2.4g(30ミリモル)、N-メチルピロリドン120g、トルエン30gを加え、180度C、180rpmで1時間加熱攪拌する。

【0044】次いで、空冷して、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物を14.71g(50ミリモル)、3,4'-ジアニソジフェニルエーテル10.01g(50ミリモル)、2,2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパンを20.53g、(50ミリモル)、N-メチルピロリドン169g、トルエン30gを加え、180度Cで180rpmで2時間加熱する。反応還流物を除いたポリイミ

ド溶液は、20%のポリイミド濃度である。このようにして製造されたポリイミドのポリスチレン換算の重量平均分子量は、102600である。次に、前記のポリイミド溶液を塗膜形成することによって、本発明の接着性ポリイミド薄膜フィルム8(ポリイミド膜厚1ミクロン)を得た。

#### 【0045】実施例6

実施例1と同様の操作をする。ビスクロ(2,2,2)-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸ジ無水物を49.6g(200ミリモル)、3,5-ジアニソ安息香酸を15.22g(100ミリモル)、ガンマーバレロラクトンを3g(30ミリモル)、ピリジン4.8g(60ミリモル)、N-メチルピロリドン300g、トルエン60gを加え、180度C、180rpmで1時間加熱攪拌する。

【0046】次いで、空冷して、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物を29.4g(100ミリモル)、ビス(3-アミノフェノキシ)-1,3-ベンゼンを58.46g(200ミリモル)、N-メチルピロリドン268g、トルエン40gを加え、180度Cで180rpmで4時間30分間加熱する。反応還流物を除いたポリイミド溶液は、20%のポリイミド濃度である。このようにして製造されたポリイミドのポリスチレン換算の重量平均分子量は、54600である。次に、前記のポリイミド溶液を塗膜形成することによって、本発明の接着性ポリイミド薄膜フィルム9(ポリイミド膜厚1.7ミクロン)を得た。

#### 【0047】実施例7

実施例1と同様の操作をする。2,2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン(和歌山精化工業株式会社製品)44.43g(100ミリモル)、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(和歌山精化工業株式会社製品)17.43g(50ミリモル)、ガンマーバレロラクトンを1.0g(10ミリモル)、ピリジン1.6g(20ミリモル)、N-メチルピロリドン200g、トルエン30gを加え、180度C、180rpmで1時間加熱攪拌する。

【0048】次いで、空冷して、2,2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン25.93g(50ミリモル)、N-メチルピロリドン137g、トルエン10gを加え、180度Cで180rpmで2時間45分間加熱する。反応還流物を除いたポリイミド溶液は、20%のポリイミド濃度である。このようにして製造されたポリイミドのポリスチレン換算の重量平均分子量は、51900である。次に、前記のポリイミド溶液を塗膜形成することによって、本発明の低誘電性ポリイミド薄膜フィルム10(ポリイミド膜厚2.6ミクロン)を得た。

#### 【0049】実施例7



実施例1と同様の操作をする。3、4、3'、4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物を11.77g(40ミリモル)、9、9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン27.88g(80ミリモル)、ガンマーバレロラクトンを1.0g(10ミリモル)、ピリジン1.6g(20ミリモル)、N-メチルピロリドン200g、トルエン30gを加え、180度Cで1時間加熱する。

【0050】次いで、空冷して、ピロメリット酸ジ無水物を13.09g(60ミリモル)、2、2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン10.37g(20ミリモル)、N-メチルピロリドン137g、トルエン30gを加え、180度Cで攪拌器の回転数を180rpmで4時間50分間攪拌加熱する。この反応で得られたブロック共重合ポリイミド溶液は、20%のポリイミド濃度である。このようにして製造されたポリイミドのポリスチレン換算の重量平均分子量は45900である。次に、前記のポリイミド溶液を塗膜形成することによって、本発明の低誘電性ポ

リイミド薄膜フィルム11(ポリイミド膜厚3.6ミクロン)を得た。

【0051】

【発明の効果】このように、本発明の薄膜ポリイミドフィルムは、溶剤可溶型ポリイミドを薄膜ポリイミドフィルムとして形成することができるため、小型高性能耐熱性コンデンサー用途で要求される工業的に実用可能な薄膜ポリイミドフィルムや小型軽量化された電子機器に要求される接着性薄膜ポリイミドフィルム、低誘電性薄膜ポリイミドフィルムの提供が可能となる。さらに、電子機器の小型化や軽量化、薄膜化、高性能化が要求に従ったところの、小型化、薄膜化対応の耐熱性薄膜絶縁ポリイミドフィルムや耐熱性を要求されるモーター巻線回路部分の絶縁保持材料、宇宙ロケットや航空機用の耐熱性配線材料の薄膜化、軽量化が可能となる。また、薄膜ポリイミドフィルムの工業的な製造も容易で、製造コストも低廉なものとなる等の優れた効果を奏するものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA60 AA75 AA81 AA86 AH12  
BA02 BB02 BC01 BC12  
4J043 PA09 QC02 SA06 SA43 SA44  
SA54 SA72 SA85 SB03 TA14  
TA22 TA71 TB03 UA121  
UA122 UA131 UA132 UA141  
UA151 UA152 UA221 UA222  
UA231 UA232 UA261 UA262  
UA362 UB011 UB021 UB022  
UB061 UB062 UB121 UB122  
UB131 UB132 UB151 UB152  
UB281 UB301 UB302 UB401  
UB402 XA03 XA16 XA19  
XB11 XB17 XB19 XB35 ZA12  
ZA31 ZA46 ZB01 ZB11 ZB47  
ZB50